

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 595 082 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93116150.9

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 67/00, C08L 77/12,**
///**(C08L67/00,101:02),**
(C08L77/12,101:02)

(22) Anmeldetag: 06.10.93

(30) Priorität: 19.10.92 DE 4235136

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Wehrmann, Rolf, Dr.

Scheiblerstrasse 81

D-47800 Krefeld(DE)

Erfinder: Karbach, Alexander, Dr.

Scheiblerstrasse 81

D-47800 Krefeld(DE)

Erfinder: Elsner, Thomas, Dr.

Haus-Endt-Strasse 205

D-40593 Düsseldorf(DE)

Erfinder: Tappe, Peter, Dr.

Neuhofsweg 53

D-47829 Krefeld(DE)

(54) **Thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen.**

(57) Thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen aus thermotropen Polykondensaten und 0,05 bis 5 Gew-% funktionalisierten Polymerisaten, wie beispielsweise funktionalisierten Polybutadienölen, Polyethylen oder Polypropylen.

EP 0 595 082 A2

Die Erfindung betrifft neue thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen aus Polykondensaten und anderen funktionalisierten Polymeren, ein Verfahren zur Herstellung dieser Massen und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren thermotropen Massen weisen verbesserte mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise, Modul, Festigkeiten und Schlagzähigkeiten auf.

Thermotrope Polykondensate, wie z.B. Polyester, Polyesteramide und Polyestercarbonate, sind bekannt und in der Literatur beschrieben, siehe dazu L. Chapoy in Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers, Elsevier, Appl. Sci. Publishers, 1985.

Stand der Technik ist, daß sich thermotrope Polymere durch Scher- und Dehnströmungen im Schmelzustand sehr leicht orientieren lassen. Daraus resultiert eine hohe Molekülorientierung im Festkörper. Deshalb weisen die Formkörper anisotrope mechanische Eigenschaften mit hohen Zug-E-Moduli, Zugfestigkeiten und geringen Dehnungen und geringer Schlagzähigkeit auf.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Formkörper aus thermotropen Polykondensaten mit verbesserter Eigenschaftsverteilung ohne drastische Einbuße von Steifigkeit und Festigkeit bereitzustellen.

Die Vernetzung von Polymeren auf molekularem Niveau ist Stand der Technik. Sie wird bei der Herstellung von Duromeren genutzt. Die vernetzten Produkte verfügen häufig über hohe thermische und chemische Beständigkeiten. Häufig sind sie jedoch nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar und besitzen nur sehr geringe Dehnbarkeiten und eine unbefriedigende Schlagzähigkeit. Beispiele für derartige Systeme sind die bekannten Epoxidharze.

Neben diesen Systemen stellen Elastomere eine weitere Gruppe von vernetzten Polymeren dar. Sie verfügen zwar über z.B. hohe Dehnbarkeiten und eine gute Arbeitsaufnahme, besitzen aber häufig eine unzureichende Temperaturstabilität und eine geringe Wärmeformbeständigkeit und Dauergebrauchstemperatur.

Um die thermoplastische Verarbeitbarkeit erhalten zu können, müßte eine Vernetzung auf übermolekularem Niveau stattfinden. Polymere zeichnen sich durch unterschiedlich ausgeprägte Überstrukturen aus (H.G. Elias in Makromoleküle, Bd. 1; 1990, Hüthig & Wepf Verlag). Es bilden sich Faltkristalle und Mizellenkristalle. Zwischen den kristallinen Bereichen sind amorphe Bereiche zu finden, die keine Fernordnung wie die Kristalle aufweisen. Die amorphen Bereiche stellen bei mechanischer Beanspruchung Schwachstellen dar, die durch eine Vernetzung verstärkt werden können. Bei den Mizellen liegen die Moleküle vorwiegend orientiert vor, so daß die amorphen Bereiche nicht wie bei den Faltkristallen die Molekülrückfaltungen enthalten. Auch hier ist eine Überbrückung der amorphen Schwachstellen durch Vernetzung möglich. Teilkristalline Polymere bilden aus den Faltkristallen eine sphärolithische Überstruktur. Die Grenzflächen zwischen den Sphärolithen bilden ebenfalls Schwachstellen in dem Gefüge, da bei zu geringem Molekulargewicht der Zusammenhalt zwischen den Sphärolithen nicht ausreicht und bei geringer Belastung schon Ribbildung einsetzt und entsprechende Formteile vorzeitig versagen.

Die den Mizellenkristallen entsprechenden Überstrukturen sind fibrilläre Strukturen in Molekülrichtung. Die interfibrillären Bereiche stellen ebenfalls bei mechanischer Beanspruchung Schwachstellen dar, die durch eine molekulare Überbrückung verstärkt werden könnten. Die sphärolithischen Strukturen treten bei allen teilkristallinen Polymeren mit flexiblen Molekülen auf (H.B. Elias in Makromoleküle, Bd. 1; 1990, Hüthig & Wepf, Verlag).

Insbesondere die thermotropen Polykondensate bilden durch Zusammenlagerung der Fibrillen eine weitere schichtartige Überstruktur. Diese Schichtstrukturen stellen ebenfalls eine Schwachstelle dar, die einer Vernetzung zugänglich sein könnte. Durch den Schichtaufbau erhalten Formteile eine besonders hohe Schlagzähigkeit, die aber erst bei einer ausreichenden Ankopplung der Schichten untereinander genutzt werden kann.

Beispiele für flexible Moleküle sind Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polycarbonat, Polyphenylensulfid, Polyamide usw. Die fibrillären Strukturen treten bei steifkettigen Molekülen auf; diese Moleküle bilden Mesophasen aus und weisen in der Schmelze flüssigkristalline Eigenschaften auf. Formteile aus thermotropen Polykondensaten weisen sehr geringe Querfestigkeiten auf und sind deshalb für sehr viele technische Anwendungen nicht geeignet. Beispiele für flüssigkristalline Polymere sind LC-Polyester, LC-Polyestercarbonate, LC-Polyesteramide usw.

Gegenstand der Erfindung sind modifizierte thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen aus

A) thermotropen Polykondensaten und

B) funktionalisierten Polymerisaten,

wobei der Anteil der Komponente B 0,02 bis 5 Gew.-% beträgt (bezogen auf 100 Gew.-% Komponente A).

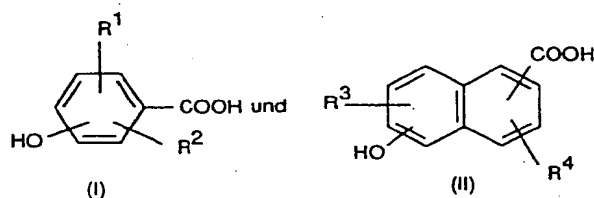
Die zur Gewinnung der erfindungsgemäßen thermotropen Massen eingesetzten thermotropen Polykondensate (Komponente A) enthalten folgende wiederkehrende Struktureinheiten, ohne daß alle Strukturelemente a) bis f) jeweils zwingend auftreten/enthalten sein müssen:

- a) aromatische Hydroxycarbonsäuren
- b) aromatische Aminocarbonsäuren
- c) Diphenole und/oder aliphatische Diole
- d) Aminophenole
- e) aromatische Dicarbonsäuren und/oder aliphatische Dicarbonsäuren
- f) gegebenenfalls Kohlensäure oder Kohlensäurederivate

wobei der Anteil an aromatischen Hydroxycarbonsäuren 40-85, vorzugsweise 50-80 Mol-%, der Anteil an aromatischen Aminocarbonsäuren gegebenenfalls 0-40 Mol-% beträgt, vorzugsweise 0-25 Mol-%, der Anteil an Diphenolen und/oder aliphatischen Diolen 60-15 Mol-% beträgt, vorzugsweise 50-20 Mol-%, der Anteil der Aminophenole gegebenenfalls 0-25 Mol-%, vorzugsweise 5-20 Mol-%, beträgt.

Aromatische Dicarbonsäuren und/oder aliphatische Dicarbonsäuren bzw. Kohlensäureäquivalente werden in äquimolaren Mengen zu den Diphenolen und/oder aliphatischen Diolen und den Aminophenolen eingesetzt, also 60-15 Mol-%, vorzugsweise 50-20 Mol-%, wobei der Anteil der Carbonatgruppen zwischen 0 und 30 Mol-% liegen kann.

Als aromatische Hydroxycarbonsäuren a) kommen z.B. Verbindungen der Formeln



worin

R¹ bis R⁴

C₁-C₄-Alkyl (vorzugsweise Methyl, Ethyl), C₁-C₄-Alkoxy (vorzugsweise Methoxy, Ethoxy), C₆-C₁₀-Aryl oder -Aryloxy (vorzugsweise Phenyl, Phenylxy, Naphthyl, Naphthylxy, Biphenyl, Biphenylxy, Toly, Tolyloxy), C₇-C₁₂-Alkylaryl (vorzugsweise Benzyl), Halogen (vorzugsweise Chlor und Brom) oder Wasserstoff bedeuten und die Valenzen zwischen Kern und Hydroxylgruppe sowie zwischen Kern und Carboxylgruppe einen Winkel von 45 bis 180 °C bilden,

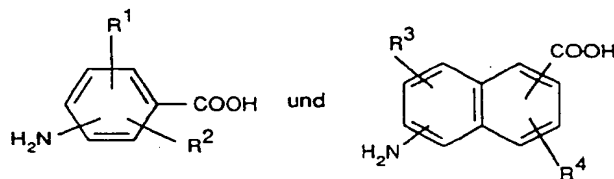
in Frage.

Bevorzugte aromatische Hydroxycarbonsäuren (a) sind z.B. 4-Hydroxy-3-methylbenzoesäure, 4-Hydroxy-3-phenylbenzoesäure, 4-Hydroxy-2-ethylbenzoesäure, 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure, 3-Brom-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-naphthoesäure, 4-Hydroxy-3-phenoxybenzoesäure, 6-Hydroxy-5-chlor-2-naphthoesäure, 6-Hydroxy-5-methyl-2-naphthoesäure, 6-Hydroxy-5-methoxy-2-naphthoesäure, 6-Hydroxy-4,7-dichlor-2-naphthoesäure und 2-Hydroxybenzoesäure, besonders bevorzugt sind 4-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxynaphthoesäure.

Als gegebenenfalls substituierte 3-Hydroxybenzoesäuren (a) werden z.B. genannt: 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure, 3-Hydroxy-4-phenylbenzoesäure, 3-Hydroxy-2-ethylbenzoesäure, 4-Chlor-3-hydroxybenzoesäure, 4-Brom-3-hydroxybenzoesäure, 3-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure, 3-Hydroxy-4-phenoxybenzoesäure, 3-Hydroxy-2-methoxybenzoesäure und 3-Hydroxybenzoesäure.

Besonders bevorzugte aromatische 3-Hydroxycarbonsäuren (a) sind unsubstituierte Hydroxycarbonsäuren, wie 3-Hydroxybenzoesäure.

Als aromatische Aminocarbonsäuren b) kommen z.B. Verbindungen der Formeln



R¹ bis R⁴

C₁-C₄-Alkyl (vorzugsweise Methyl, Ethyl), C₁-C₄-Alkoxy (vorzugsweise Methoxy, Ethoxy), C₆-C₁₀-Aryl oder -Aryloxy (vorzugsweise Phenyl, Phenylxy, Naphthyl, Naphthylxy, Biphenyl, Biphenylxy, Toly, Tolyloxy), C₇-C₁₂-Alkylaryl (vorzugsweise Benzyl), Halogen

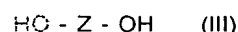
(vorzugsweise Chlor und Brom) oder Wasserstoff bedeuten und die Valenzen zwischen Kern und Aminogruppe sowie zwischen Kern und Carboxylgruppe einen Winkel von 45 bis 180° bilden,

in Frage.

Bevorzugte aromatische Aminocarbonsäuren sind 2-Aminobenzoessäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure, 4-Chloranthranilsäure, 5-Chloranthranilsäure, 3-Amino-chlorbenzoessäure, 3-Amino-4-methylbenzoessäure, 3-Amino-4-methylbenzoessäure, 4-Amino-3-methylbenzoessäure, 4-Amino-3-phenylbenzoessäure, 3-Brom-4-aminobenzoessäure, 4-Amino-3-methoxybenzoessäure, 6-Aminonaphthoesäure, 4-Amino-3-phenoxybenzoessäure, 6-Amino-5-chlor-2-naphthoesäure, 6-Amino-5-methyl-2-naphthoesäure, 6-Amino-5-methoxy-2-naphthoesäure, 6-Amino-4,7-dichlor-2-naphthoesäure, besonders bevorzugt sind 4-Aminobenzoessäure und 6-Aminonaphthoesäure.

Besonders bevorzugte aromatische Aminocarbonsäuren sind 4-Aminobenzoessäure, 3-Aminobenzoessäure und 6-Amino-2-naphthoesäure.

Als Diphenole c) kommen solche der Formel



in Frage, worin

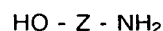
Z einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6-30 C-Atomen bedeutet, wobei Z derart gebaut ist, daß die beiden OH-Gruppen direkt an je ein C-Atom eines aromatischen Systems gebunden sind und die beiden Valenzen einen Winkel von 45 bis 180° C bilden.

Die aromatischen Reste können durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl- oder Halogenreste (vorzugsweise Chlor und Brom) substituiert sein und umfassen neben Phenylen, Naphthylen und Biphenylen auch durch Sauerstoff, Schwefel, Carbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylen oder -Alkyliden, Cyclohexylen oder -hexyliden oder -O(CH₂)_n-O- mit n = 2-4 verbundene Phenylenreste.

Bevorzugte Diphenole c) sind z.B. Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylethan, 4,4'-Dihydroxydiphenoxyethan, 3,5'-Dihydroxydiphenyl, 3,5'-Dihydroxydiphenylether, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 1,4-Dihydroxynaphthalin, Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon, Methylhydrochinon, Phenylhydrochinon, Ethylhydrochinon, 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenyl, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxydiphenyl, 3,5'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxydiphenylether, 1,2-(2-Chlor-4-hydroxyphenyl)-ethan, 4-Methoxy-2,6-dihydroxynaphthalin, Resorcin, 3,4'-Dihydroxydiphenyl, 3,4'-Dihydroxydiphenylether, 3,4'-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 4-Chlorresorcin, 4-Bromresorcin, 4-Methylresorcin, 4-Phenylresorcin, 4-Ethoxyresorcin, 2,5-Dichlor-1,6-dihydroxynaphthalin und 4-Methoxy-2,7-dihydroxynaphthalin.

Besonders bevorzugte Diphenole c) sind Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxydiphenyl.

Als Aminophenole d) kommen solche der Formel



in Frage, worin

Z einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6-30 C-Atomen bedeutet, wobei Z derart gebaut ist, daß die OH-Gruppe und NH₂-Gruppe direkt an je ein C-Atom eines aromatischen Systems gebunden sind und die beiden Valenzen einen Winkel von 45 bis 180° C bilden.

Die aromatischen Reste können durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl- oder Halogenreste (vorzugsweise Chlor und Brom) substituiert sein und umfassen neben Phenylen, Naphthylen und Biphenylen auch durch Sauerstoff, Schwefel, Carbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylen oder -Alkyliden, Cyclohexylen oder -hexyliden oder -O(CH₂)_n-O- mit n = 2-4 verbundene Phenylenreste.

Bevorzugte Aminophenole sind:

3-Aminophenol,

5-Amino-2-chlorphenol,

4-Aminophenol,

3-Amino-2-methylphenol,

3-Amino-4-methylphenol,

5-Amino-1-naphthol,

6-Amino-1-naphthol,

5-Amino-2-naphthol,

7-Amino-2-naphthol,

8-Amino-2-naphthol,

6-Amino-2-naphthol,
4-Amino-1-hydroxybiphenyl.

Als aromatische Dicarbonsäuren e) kommen solche der Formel

5 HOOC - A - COOH (IV)

in Frage, worin

A einen bivalenten aromatischen Rest mit 6 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise mit 6 bis 16 C-Atomen bedeutet, wobei die beiden Valenzen einen Winkel von 45 bis 180° bilden. Die bivalenten aromatischen
10 Reste können durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl- oder Halogenreste (vorzugsweise Chlor und Brom) substituiert sein und umfassen neben Phenylen, Naphtylen und Biphenylen auch durch Sauerstoff, Schwefel, Carbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylen oder C₁-C₄-Alkyliden, Cyclohexylen oder Cyclohexyliden oder -O(CH₂)_nO- mit n = 1 - 4 verbundene Phenylenreste.

Bevorzugte aromatische Reste sind z.B. 1,4-Phenylene, 1,4-Naphtylene oder 4,4'-Bisphenylene, worin die
15 beiden Bindungen sich koaxial in entgegengesetzte Richtungen erstrecken, oder 1,5-Naphtylene, 2,6-Naphtylene oder 3,5'-Bisphenylene, worin die beiden in entgegengesetzte Richtungen zeigenden Bindungen parallel zueinander verschoben sind, sowie 1,3-Phenylene, 1,3-, 1,6-, 1,7- oder 2,7-Naphtylene oder 3,4-Bisphenylene, worin die beiden Bindungen nicht an benachbarten Atomen lokalisiert sind und sich nicht koaxial oder parallel verschoben in entgegengesetzte Richtungen erstrecken.

Bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren e) sind z.B. 1,4-Naphtalindicarbonsäure, 1,5-Naphtalindicarbonsäure, 2,6-Naphtalindicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Diphenoxyethan-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Methylterephthalsäure, Methoxyterephthalsäure, Chlorterephthalsäure, 4-Chlornaphtalin-2,7-dicarbonsäure, 1,3-Naphtalindicarbonsäure, 1,6-Naphtalindicarbonsäure, 1,7-Naphtalindicarbonsäure, 2,7-Naphtalindicarbonsäure, Biphenyl-3,4'-dicarbonsäure,
25 Diphenylether-3,4'-dicarbonsäure, 4-Methylisophthalsäure, 5-Methylisophthalsäure, Diphenylether-4,4'-dichlor-3,3'-dicarbonsäure, Iso- und Terephthalsäure.

Besonders bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren e) sind Iso- und Terephthalsäure.

Als Derivate zum Einbau der f) Carbonatgruppen seien genannt: Diarylcarbonate, wie Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Phenyl-tolyl-carbonat und Dinaphtalcarbonat, Dialkylcarbonate, wie Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Dimethyldicarbonat und Diethyldicarbonat sowie Glykolcarbonat oder Neopentylcarbonat.
30

Ein bevorzugtes Derivat zum Einbau der f) Carbonatgruppen ist Diphenylcarbonat.

Beispiele für aliphatische Diole c) sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexandiol, Decandiol, Cyclohexandimethanol, Cyclohexandiol, Dimerfettalkohole usw. Weiterhin kann sich die Komponente c) ableiten von Alkylenetherglykolen wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol oder ethoxylierten
35 bzw. propoxylierten Bisphenolen.

Beispiele für aliphatische Carbonsäuren e) sind Propandicarbonsäure, Butandicarbonsäure, Pentandicarbonsäure, Malon-, Glutarsäure, Sebacinsäure, alicyclische Dicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure, Dimerfettsäuren.

Die Katalysatormengen betragen vorzugsweise 0,001-1, insbesondere 0,01-0,2 Gew.-%, bezogen auf
40 das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren.

Die thermotropen Polykondensate (Komponente A) haben Molekulargewichte (Zahlenmittel) größer als 8.500 g/mol, vorzugsweise größer als 10.000 g/mol (bestimmt mittels GPC-Gelpermeationschromatographie).

Die Polyester können bei Temperaturen von 150 bis 380°C hergestellt werden, wobei man im
45 allgemeinen die Reaktion bei niedrigen Temperaturen beginnt und im Verlaufe der Reaktionsfortschreitung kontinuierlich die Temperatur erhöht. Bei nachlassender Reaktionsgeschwindigkeit kann ein Vakuum angelegt werden, wobei der Druck vorzugsweise kontinuierlich von Normaldruck bis ca. 0,1 mbar gesenkt wird.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen thermotropen Polykondensate kann die Zugabe der flüssigkristallinen Verbindungen bis zum Erreichen eines Abspaltungsgrades von 95 % an flüchtigen
50 Polykondensationsprodukt zu jedem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Vorzugsweise werden die flüssigkristallinen Verbindungen zu Beginn bei der Einwaage der Monomerbausteine zugegeben.

Die erfindungsgemäßen thermotropen Polykondensate zeichnen sich durch eine erhöhte thermische Stabilität und eine ausgezeichnete Schmelzviskositätsstabilität unter Verarbeitungsbedingungen aus.

Die Herstellung von LC-Polykondensaten ist in der Patentliteratur ausführlich beschrieben, z.B. in DE-
55 OS 3 923 294, DE-OS 3 629 211, DE-OS 3 736 991, EP-A 345 869, EP-A 0 221 316.

Unter funktionalisierten Polymeren (Komponente B) sind Polymere zu verstehen, die zu weiteren Reaktionen befähigt sind. Die funktionalisierten Polymere sind daher Substanzen, die über reaktive Endgruppen oder entsprechende Gruppen entlang der Polymerhauptkette verfügen. Beispiele für reaktive

Gruppen sind Doppel- oder Dreifachbindungen, Amino-, Glycidyl-, Hydroxy-, Carboxy-, Carbonat-, Amid-, Ester-, Anhydrid- oder Urethangruppen. Bevorzugte reaktive Gruppen sind Carboxy-, Ester-, Anhydrid-, Hydroxy-Gruppen oder Glycidylgruppen.

Beispiele für Verbindungen der Komponenten B sind Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylacetale, Polyvinylpropionat, Poly(meth)acrylate, Styrol-(meth)acrylatcopolymere oder Copolymerisate wie z.B. teil-

verseiftes Polyvinylacetat oder Vinylchloridcopolymere.

Weitere Beispiele für Verbindungen der Komponente B sind funktionalisierte Polybutadienöle oder Siliconöle bzw. Siloxane, vorzugsweise mit Carboxyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppen funktionalisiert.

Es können auch Copolymere aus Ethylen-Acrylsäure-(t-Alkyl)-ester, Ethylen-Glycidylacrylat, Allylglycidylether, Acrylsäure (t-Alkyl)-ester, Ethylen-Acrylsäure-(ester)-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid verwendet werden.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Copolymerisate sind wie folgt aufgebaut:

- a) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen,
- b) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens,
- c) 0 bis 45 Gew.-% eines primären oder sekundären C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester,
- d) 0 bis 45 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, die auch teilweise oder vollständig als Satz vorliegen kann und/oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure,
- e) 0 bis 40 Gew.-% eines Epoxigruppen enthaltenden Monomeren.

Bei den Komponenten B) handelt es sich entweder um kommerziell erhältliche Produkte oder um Substanzen, die nach bekannten Methoden (vgl. Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd. 14/1 (1961), Bd. 14/2 (1963) bzw. Bd. E20 (1987 oder Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage 1963 Bd. 14) hergestellt werden können. Sie besitzen ein mittleres Molekulargewicht \bar{M}_w von größer 1 000 g/mol (bestimmt durch GPC).

Der Anteil der Komponente B) in der thermotropen Masse beträgt im allgemeinen 0,02 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen thermotropen Massen können mit bis zu 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30-70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gefüllten Massen an Verstärkungs- und/oder Füllstoffen abgemischt werden. Stellvertretend für derartige Stoffe seien Glasfasern, Kohlefasern, Glimmer, Quarzglas, Kaolin, Calciumsilikat, Feldspat, Kreide und Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium genannt.

Weiterhin können für bestimmte Anwendungen Farbstoffe oder Pigmente wie Ruß, Titandioxid, Cadmiumsulfid, Ultramarinblau oder Phthalocyaninfarbstoffe in Mengen bis zu 10 Gew.-% zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen thermotropen Massen werden in einem Verarbeitungsaggregat, z.B. einem Extruder oder Kneiter, aus einer Mischung von thermotropen Polykondensaten und den o.g. funktionalisierten Polymeren erhalten.

Aus den thermotropen Massen können Formteile ausgezeichneter Steifigkeit und Zähigkeit, sehr hoher Wärmeformbeständigkeit und großer Dimensionsstabilität hergestellt werden.

Da die thermotropen Massen außerordentlich chemikalienresistent und flammwidrig sind, eignen sie sich besonders zur Herstellung von

- elektrotechnischen Artikeln, wie Isolatoren, gedruckte Schaltungen, Steckkontakte oder Armaturenteilen
- Teilen chem.-techn.-Apparate, wie Rohren, Reaktoren, Behälterauskleidungen, Gleitlagern oder Dichtungen
- Teilen der Flugzeuginnenausstattung
- Teilen medizinisch-techn.-Geräte sowie Bauteilen von Klimaanlage und Ventilen.

Beispiele

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

Als Komponente A) wird in den Beispielen 1 bis 11 und im Vergleichsbeispiel jeweils Granulat eines LC-Polyesters - aufgebaut aus 75 Mol-% p-Hydroxybenzoesäure, 25 Mol-% 4,4-Dihydroxydiphenyl, 15 Mol-% Terephthalsäure und 10 Mol-% Isophthalsäure verwendet.

Schmelzviskosität: 110 Pa·s bei 330 °C und einer Schertate von 1 000 s⁻¹.

Als Komponente (B) werden funktionalisierte Polymere eingesetzt (vgl. Tabelle 3).

Das Granulat des LC-Polyesters wird entweder in einer Lösung des jeweiligen funktionalisierten Polymers aufgeschlämmt und nach Abziehen des Lösemittels extrudiert oder es erfolgt bei dafür geeigneten funktionalisierten Polymeren eine gleichzeitige Beaufschlagung des Extruders mit dem LC-Polymer und

dem funktionalisierten Polymer.

Es war nicht möglich, mit geeigneten Lösemitteln (Toluol und Methylenchlorid) die funktionalisierten Polymere nach der Compoundierung aus den erhaltenen erfindungsgemäßen thermotropen Massen zu extrahieren (48 Stunden Erhitzen unter Rückfluß).

Bei Beispiel 1 bis 9 beträgt der Zusatz an Komponente B jeweils 0,8 Gew.-%, bei Beispiel 10 und 11 jeweils 0,4 Gew.-%.

Die Biegeversuche wurden nach DIN 53 452 an 80 x 40 x 4 mm Normstäben durchgeführt.

Der Tabelle wird entnommen, daß die erfindungsgemäßen Beispiele über bessere mechanische Eigenschaften verfügen als das Vergleichsbeispiel.

10

Eingesetzte Komponenten B:

15	Epolene® E 43:	Emulgierbares Polypropylenwachs von Eastman Chemical Company mit einer Säurezahl von 47 und einem Molekulargewicht (GPC) von $\bar{M}_n \approx 3\ 900$ und $\bar{M}_w \approx 9\ 100$.
	Epolene® E 14:	Polyethylenwachs von Eastman Chemical Company mit einer Säurezahl von 16 und einem Molekulargewicht (GPC) von $\bar{M}_n \approx 1\ 300$ und $\bar{M}_w \approx 3\ 600$.
20	Dylark® 250:	Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymer von Arco Chemical mit einem MFI (Melt-Flow-Index) von 0,9 g/10 min.
	Polybond® 1000:	Pfropfcopolymer aus Polypropylenhomopolymer und Acrylsäure von Krahn Chemie GmbH mit einem Acrylsäuregehalt von ca. 6 Gew.-%.
	Lucalen® A 2920:	Terpolymer der BASF aus 4 % Acrylsäure, Butylacrylat und Ethylen mit einem Schmelzindex (190/2,16) von 6-8 g/10 min.
25	Lotader® AX 8660:	Terpolymer von Orkem, Norsolor S.A. aus Ethylen, Butylacrylat und ca. 2 % Glycidylmethacrylat und einem Schmelzpunkt von ca. 76 °C.
	Polybond® 1021:	Polypropylen-Acrylsäure-Copolymer der Krahn Chemie GmbH mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 40 g/10 min und einem Schmelzpunkt von 146 °C.
30	Polyvest® C 75 bzw. C 150	sind mit Carboxylgruppen funktionalisierte Polybutadiene der Hüls AG mit Molekulargewichten (M_n) von ca. 1 700 und Säurezahlen von 75 bzw. 150.

35

40

45

50

55

Tabelle I

Bei- spiel	Komponente B	Menge Gew.-%	Biegefestig- keit N/mm ²	Modul N/mm ²	Schlag- zähigkeit KJ/m ²	Randfaser- dehnung [%]
Vergl.	-	-	154	16 400	25	2,6
1	Lucalen A 2920	0,8	172	18 800	57	3
2	Epolene E14	0,8	170	19 500	72	2,9
3	Dylark 250	0,8	170	18 900	75	2,8
4	Lotader AX 8660	0,8	169	18 300	58	3,5
5	Epolene E 43	0,8	181	19 900	97	3,4
6	Polybond 1000	0,8	159	14 900	54	4,4
7	Polybond 1021	0,8	156	14 200	62	4,3
8	Polyvest C150	0,8	170	19 200	67	3
9	Polyvest C 75	0,8	171	19 800	62	2,9
10	Polyvest C 150	0,4	173	19 900	65	2,9
11	Polyvest C75	0,4	170	19 300	73	2,7

Oberflächenbeschaffenheit:

Die Platten weisen eine hellbeige Farbe ohne Marmorierung auf, während der Vergleichsversuch noch die LC-typische Oberflächenmarmorierung zeigt.

Patentansprüche

- Thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen aus
 - thermotropen Polykondensaten und
 - funktionalisierten Polymerisaten
 wobei der Anteil der Komponente B 0,02 bis 5 Gew.-% beträgt (bezogen auf 100 Gew.-% Komponente A).
- Formmassen gemäß Anspruch 1, worin die thermotropen Polykondensate folgende wiederkehrende Struktureinheiten haben:

- a) aromatische Hydroxycarbonsäuren
 - b) aromatische Aminocarbonsäuren
 - c) Diphenole und/oder aliphatische Diole
 - d) Aminophenole
 - 5 e) aromatische Dicarbonsäuren und/oder aliphatische Dicarbonsäuren
 - f) gegebenenfalls Kohlensäure oder Kohlensäurederivate
- wobei der Anteil an aromatischen Hydroxycarbonsäuren 40-85 Mol-%, der Anteil an aromatischen Aminocarbonsäuren gegebenenfalls 0-40 Mol-% beträgt, der Anteil an Diphenolen und/oder aliphatischen Diolen 60-15 Mol-% beträgt, der Anteil der Aminophenole gegebenenfalls 0-25 Mol-%
- 10 und die funktionalisierten Polymere als reaktive Endgruppen, Doppel- oder Dreifachbindungen, Amino-, Glycidyl-, Hydroxy-, Carboxy-, Carbonat-, Ester-, Anhydrid- oder Urethangruppen enthalten.
3. Formmassen gemäß Anspruch 2, worin funktionalisierte Polybutadien, Siliconöle, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylacetale, Polyvinylpropionat, Poly(meth)acrylate, Styrol und/oder Acrylate in
 - 15 Form der Homopolymeren oder Copolymerisate, Copolymere aus Ethylen-Acrylsäure-(t-Alkyl)-ester, Ethylen-Glycidylacrylat, Allylglycidylether-Acrylsäure-(t-Alkyl)-ester, Ethylen-Acrylsäure-(ester)-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid die funktionalisierte Polymerisate sind.
4. Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, worin Komponente B Copolymerisaten aus
 - 20 a) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen,
 - b) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens,
 - c) 0 bis 45 Gew.-% eines primären oder sekundären C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester,
 - d) 0 bis 45 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, die auch teilweise
 - 25 oder vollständig als Satz vorliegen kann und/oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure,
 - e) 0 bis 40 Gew.-% eines Epoxigruppen enthaltenden Monomeren
- entspricht.
5. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren thermotropen Massen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
 - 30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 595 082 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93116150.9

(22) Anmeldetag: 06.10.93

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 67/00, C08L 77/12,**
///(C08L67/00,101:02),
(C08L77/12,101:02)

(30) Priorität: 19.10.92 DE 4235136

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 25.05.94 Patentblatt 94/21

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Wehrmann, Rolf, Dr.**
Scheiblerstrasse 81
D-47800 Krefeld(DE)
Erfinder: **Karbach, Alexander, Dr.**
Scheiblerstrasse 81
D-47800 Krefeld(DE)
Erfinder: **Elsner, Thomas, Dr.**
Haus-Endt-Strasse 205
D-40593 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Tappe, Peter, Dr.**
Neuhofsweg 53
D-47829 Krefeld(DE)

(54) **Thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen.**

(57) Thermoplastisch verarbeitbare thermotrope Massen aus thermotropen Polykondensaten und 0,05 bis 5 Gew-% funktionalisierten Polymerisaten, wie beispielsweise funktionalisierten Polybutadienölen, Polyethylen oder Polypropylen.

EP 0 595 082 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6150

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	DE-A-39 00 714 (BASF AG) * Seite 9, Zeile 30 - Zeile 37; Anspruch 1 *	1-3	C08L67/00 C08L77/12 //(C08L67/00, 101:02), (C08L77/12, 101:02)
X	EP-A-0 484 105 (POLYPLASTIC CO .LTD.) * Ansprüche 1-3,7 *	1-5	
A	EP-A-0 492 976 (POLYPLASTICS CO. LTD.) * Ansprüche 1,5 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14. März 1994	Prüfer Caturla Vicente, V
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1501 03.82 (P04C03)